

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-120733

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月25日

C 08 G 73/00

NTB

A-8016-4J

C 08 K 3/04

CAH

C 08 L 79/08

LRB

A-8016-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 導電性複合材料の製造方法

⑯ 特 願 昭61-266284

⑰ 出 願 昭61(1986)11月8日

⑱ 発 明 者 田 村 正 平 神奈川県横浜市港南区丸山台2丁目38番25号  
⑱ 発 明 者 佐 々 木 貞 光 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 阿 部 正 男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 一 瀬 尚 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会  
社内  
⑲ 出 願 人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

導電性複合材料の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) アニリン、その誘導体又はこれらの塩を溶剤中においてカーボンブラックの存在下に酸化剤にて酸化重合させて、ドーパントとしての電子受容体を含み、電導度が $10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である導電性有機重合体を析出させることを特徴とする導電性複合材料の製造方法。

(2) カーボンブラックが予め酸化剤にて処理されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の導電性複合材料の製造方法。

(3) 導電性複合材料の赤外線吸収スペクトルにおける $810 \text{ cm}^{-1}$ に対する $740 \text{ cm}^{-1}$ の吸光度比が $0.02 \sim 2$ であつて、電導度が $5 \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の導電性複合材料の製造方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

##### 産業上の利用分野

本発明は導電性複合材料の製造方法に関し、詳しくは、アニリン又はその誘導体の化学酸化重合体としての導電性有機重合体とカーボンブラックとを含む導電性複合材料の製造方法に関する。

##### 従来の技術

有機半導体として知られる導電性を有する有機重合体の一群が、近年、注目を集めている。しかし、これらの殆どは、化学的に不安定であるので、実用的な応用の障害となつている。

そこで、本発明者らは、安定で高導電性を有する有機重合体を得るために、アニリン又はその誘導体の酸化重合に関する研究を鋭意重ねた結果、その酸化重合の反応条件を選択することによつて、高分子量を有し、且つ、既にその酸化重合段階でドーピングされているために、新たなドーピング操作を要せずして安定で且つ高い導電性を有する有機重合体を得ることができることを見出し(特開昭60-197728号公報や特開昭60-148012号公報等)、更にその後、この導電性有機重合体がキノンジイミン構造を主たる繰返し

Best Available Copy

単位として有する実質的に線状の高分子量重合体であることを見出している(特願昭59-198873号)。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、上記した導電性有機重合体を含む一層高導電性の材料を得るべく鋭意研究した結果、アニリン、その誘導体又はこれらの塩を酸化剤を用いて化学酸化重合させる際にカーボンブラックを共存させることによつて、それぞれの単独の電導度よりも高い電導度を有する新規な導電性複合材料を得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。

従つて、本発明は、新規な導電性複合材料の製造方法を提供することを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段

本発明による導電性複合材料の製造方法は、アニリン、その誘導体又はこれらの塩を溶剤中においてカーボンブラックの存在下に酸化剤にて酸化重合させて、ドーパントとしての電子受容体を含み、電導度が $10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である導電性有機

重合体を析出させることを特徴とする。

本発明において用いるアニリン誘導体としては、*o*-メチルアニリン、*m*-メチルアニリン、*o*-エチルアニリン、*m*-エチルアニリン等のアルキルアニリンが好ましく用いられる。また、アニリン及びその誘導体の塩としては、用いる溶剤に溶解すれば特に制限されるものではないが、例えば、溶剤が水であるとき、無機酸の水溶性塩が好ましく用いられる。通常、塩酸、硫酸等の鉱酸塩が好適であるが、これらに限定されるものではない。アニリン及びこれらのアルキルアニリンのなかでは、特に、高導電性重合体を与えるアニリンが好ましく用いられる。

本発明の方法においては、酸化剤としては、高導電性高分子有機重合体を得ることができるように、標準水素電極として還元過程によつて定まる標準電極電位が0.6 V以上である酸化剤が用いられ、この際、必要に応じて、プロトン供与体が用いられる。

一般に、酸化剤の酸化力の強さを表わす指標と

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

(但し、 $F$ はファラデー定数、 $n$ は反応に関与する電子の数、 $a$ は活量、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度を示す。)

ここで、すべての活量 $a$ が1である標準状態においては、上記式中の対数項が0となつて、 $E = E^{\circ}$ である。即ち、電極電位 $E$ は標準電極電位 $E^{\circ}$ と等しい。

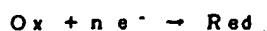
実際の酸化重合条件下での反応系における酸化剤の電位は、厳密には、上記ネルンスト式によつて活量を含む対数項を考慮して計算する必要があるが、しかし、本発明の方法において、酸化剤を選択するに際しては、酸化剤の酸化力の序列はこの標準電極電位の序列にほぼ一致するので、活量項を含まない標準状態での電位、即ち、標準電極電位を用いても、実質的に何ら問題がない。

尚、本発明の方法においては、標準電極電位は、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ のように、その還元半電池反応にプロトンが関与する場合は、プロトンが関与する反応に

して、標準電極電位が知られている。この標準電極電位とは、酸化剤が被酸化物から電子を得て、自身は還元されるときの化学反応を、外部回路から電子を受け入れる電極からなる半電池とみて、この場合の半電池の起電力の大きさをいい、従つて、この標準電極電位によつて酸化剤の酸化力を定量化することができる。電気化学の分野においては、よく知られているように、かかる標準電極電位のための基準電極として、水素圧が1気圧であつて、且つ、溶液中の水素イオン活量が単位活量である標準水素電極を用い、この標準水素電極の電位を0 Vとして、標準電極電位が定められる。

本発明においては、この標準電極電位は、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定義される。

即ち、一般に、酸化剤 $\text{Ox}$ が電子 $e^-$ を得て、自身は還元剤 $\text{Red}$ になる電極反応、



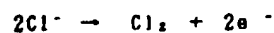
における電極電位 $E$ は、標準電極電位を $E^{\circ}$ として、次のネルンスト式で与えられる。

おける標準電極電位によるものとし、アニリン又はその誘導体を酸化重合させる反応においては、反応系に所要量又はそれ以上のプロトンを供給するプロトン供与体、代表的には硫酸、塩酸等のプロトン酸を存在させるものとする。反対に、ペルオキソ硫酸塩やセリウム(Ⅳ)塩は、その還元半電池反応にプロトンは関与しない。従つて、これらを本発明の方法において酸化剤として用いる場合は、反応系にはプロトン供与体を存在させる必要はないが、しかし、反応系にプロトン供与体を存在させることは何ら差支えなく、また、反応によつて得られる有機重合体に高導電性を付与するために、プロトン供与体を存在させることが好ましい場合がある。

このような標準電極電位は、例えば、「CRCハンドブック・オブ・ケミストリー・アンド・フィジックス」(CRCプレス社)D-155~D-160や、電気化学協会編「電気化学便覧」(丸善)第71~74頁に記載されている。

更に、本発明の方法においては、標準電極電位

の高い酸化剤を用いる場合は、プロトン酸を選択して用いることが望ましい。例えば、酸化剤として、標準電極電位がそれぞれ1.36V及び1.09Vである塩素及び臭素よりも高い標準電極電位を有する酸化剤を用いる場合、プロトン酸として塩酸や臭化水素酸を用いるとき、それぞれ



なる反応がアニリンやその誘導体の酸化よりも優先して起こり、得られる導電性有機重合体の電導度及び収率が低くなるので、プロトン酸としては硫酸を用いることが好ましい。

種々の酸化剤の25℃における還元半電池反応とその標準電極電位、本発明の方法における適用性及び得られたアニリンの酸化重合による導電性有機重合体の電導度を第1表に示す。尚、第1表に示す酸化重合においては、反応系中にプロトン酸が存在する方が高導電性の重合体を得やすいので、酸化剤に対して十分な量の硫酸を添加した塩酸アニリンの水溶液を調製し、この塩酸アニリン

第 1 表

酸 化 剤	還 元 半 電 池 反 応	標準電極電位 (V)	適用性	電導度 (S/cm)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.0	○	1.1
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78	○	4.8
$\text{KMnO}_4$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.49	○	$6.2 \times 10^{-4}$
$\text{PbO}_2$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46	○	$1.5 \times 10^{-3}$
$\text{NaClO}_2$	$\text{ClO}_2^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45	○	$4.1 \times 10^{-4}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.44	○	0.46
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	○	0.2
$\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.21	○	2.5
$\text{NaIO}_3$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085	○	4.7
$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.74	○	$2.8 \times 10^{-4}$
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (1f\text{H}_2\text{SO}_4)$	0.69	○	1.1
$\text{FeCl}_3$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (0.5f\text{H}_2\text{SO}_4)$	0.68	○	0.91
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (1f\text{HCl})$	0.58	×	—
$\text{I}_2$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.535	×	—

(注) 適用性の欄において、○は導電性重合体得られることを、また、×は得られないことを示す。

をカーボンブラックの不存在下で表に示す酸化剤によつて酸化重合させ、このようにして得られた粉末状の導電性有機重合体を圧縮成形した成形物を得、これらについてその電導度をそれぞれ測定した。

上記結果から、標準電極電位が0.6 V以上である酸化剤を用いることによつて、電導度が $10^{-4}$  S/cm以上である導電性有機重合体を得ることができることが理解される。

本発明において、特に好ましい方法は、アニリン、その誘導体又はこれらの塩を溶剤中に溶解させ、この溶液にカーボンブラックを加えて、均一に混合した後、この混合物に酸化剤の溶液を徐々に加えて、上記アニリン等を酸化重合させる方法である。しかし、アニリン等とカーボンブラックを含む混合物中に酸化剤の溶液を一度に加えてもよい。また、酸化剤とカーボンブラックとを含む混合物中にアニリン、その誘導体又はこれらの塩を溶解させた溶液を添加してもよい。前記したように、反応系中にプロトン供与体を存在させる

必要がある場合は、アニリン又はその誘導体の溶液及び／又は酸化剤溶液中に含有させればよい。

アニリン等の酸化重合に基づく導電性有機重合体の析出速度又は重合速度は、酸化剤によつて異なる。一般には、用いる酸化剤の標準電極電位が高いほど、重合速度が速く、誘導期間が短い傾向は認められるが、厳密には標準電極電位の序列とは一致しない。即ち、標準電極電位が高くとも、誘導期間の長い酸化剤もあれば、また、標準電極電位が高いにもかかわらず、酸化剤単独ではアニリン又はその誘導体の酸化重合を引き起こし難いが、少量の触媒を添加することによつて、重合が直ちに開始され、反応速度が著しく速くなる酸化剤もある。このような酸化剤として、例えば、塩素酸塩や過酸化水素を挙げることができる。酸化剤が過塩素酸塩の場合、触媒として、例えば、塩化第二銅、三塩化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム等が好適である。

誘導期間、即ち、アニリン又はその誘導体の酸化重合体が実質的に析出する前の期間が比較的長

い酸化剤として、例えば、ペルオキソ硫酸塩を挙げることができる。この酸化剤は、誘導期間は比較的長いにもかかわらず、重合が開始された後は、重合体の生成速度が速く、短時間に重合が完了するので、本発明において好ましく用いることができる酸化剤の一つである。

本発明の方法において、導電性有機重合体の析出速度は、また、単量体としてのアニリン又はその誘導体の濃度や酸化剤の濃度にも依存する。一般に、これらの濃度が高いほど、析出速度は大きい。一般的には、アニリン又はその誘導体の溶液の濃度は、0.1～90重量%であるが、好ましくは0.5～50重量%、特に好ましくは1～20重量%である。酸化剤溶液の濃度についても、同様である。

本発明の方法において、カーボンブラックは、通常、アニリン、その誘導体又はこれらの塩100重量部に対して、通常、1～200重量部の範囲で用いられるが、しかし、これらに限定されるものではない。また、カーボンブラックも特に限

定されず、任意のものを用いることができる。例えば、市販品のカーボンブラックとして、アセチレンブラック（電気化学製）、バルカンXC-72（カボット社製）、ケッチエンブラック（アクゾ社製）、コンダテックス#975（コロムビア・カーボン社製）、シースト-S（東海カーボン製）等を挙げることができる。

本発明の方法において、溶剤としては水、水混和性有機溶剤及び水非混和性有機溶剤の1種又は2種以上の混合物を用いることができるが、アニリン又はアルキルアニリンの水溶性塩が用いられるときは、溶剤には通常、これら水溶性塩を溶解する水、水混和性有機溶剤又はこれらの混合物が用いられる。この場合、用いる酸化剤もこれらの溶剤に溶解することが好ましい。また、アニリンやアルキルアニリン自体が用いられるときは、溶剤としては、これらを溶解する水混和性有機溶剤又は水非混和性有機溶剤が用いられる。尚、上記有機溶剤はいずれも用いる酸化剤によつて酸化されないことが必要である。例えば、水混和性有機

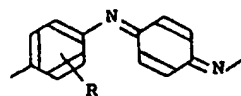
溶剤としては、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸等のケトン類、エーテル類、グリコール類、セロソルブ類、アセトニトリルのようなニトリル類、又は有機酸類が用いられ、また、水非混和性有機溶剤としては、クロロホルム、四塩化炭素、炭化水素等が用いられる。本発明においては、上記したように、溶剤はアニリン又はその誘導体と酸化剤の両者を溶解することが好ましいが、しかし、本発明においては、不均一系での反応を除外するものではない。

反応温度は溶剤の沸点以下であれば特に制限されないが、反応温度が高温になるほど、得られる酸化重合体の導電性が小さくなる傾向があるので、高い導電性を有する重合体を得る観点からは常温以下が好ましい。

本発明の方法においては、反応開始後、通常、数分乃至数時間程度の誘導期間を経た後、導電性有機重合体が析出する。反応終了後、通常、その後数分乃至数時間、熟成のために攪拌してもよい。次いで、導電性有機重合体とカーボンブラックと

を含む反応生成物を濾別し、水洗し、必要に応じてアセトン等の有機溶剤にて洗滌し、真空乾燥して、本発明による導電性複合材料を得ることができる。

本発明による導電性複合材料に含まれる導電性有機重合体は、一般式



(但し、Rは水素又はアルキル基を示す。)

で表わされるキノンジイミン構造体を主たる繰返し単位として有する実質的に線状の重合体であつて、反応系中に存在する電子受容体によつて重合時に既にドーピングされてなる重合体であつて、かかる電子受容体をドーバントとして含む導電性有機重合体は、電導度が $10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である。

上記導電性有機重合体自体は、乾燥状態において、通常、緑色乃至黒緑色を呈し、一般に導電性が高いほど、鮮やかな緑色を呈している。しかし、粉末を加圧成形したとき、通常、光沢のある青色

を示す。

上記導電性有機重合体は、水及び殆どの有機溶剤に不溶性であるが、通常、濃硫酸に僅かに溶解し、又は溶解する部分を含む。濃硫酸への溶解度は、重合体を生成させるための反応方法及び反応条件によつても異なるが、後述するように、アニリン、その誘導体又はこれらの塩を所定の化学酸化剤で酸化重合して得られる導電性有機重合体は、通常、0.2～1.0重量%の範囲であり、殆どの場合、0.25～5重量%の範囲である。但し、この溶解度は、特に高分子量の重合体の場合には、重合体が上記範囲の溶解度を有する部分を含むとして理解されるべきである。

更に、上記導電性有機重合体は、9.7%濃硫酸の0.5g/dl溶液が30℃において0.1～1.0の範囲の対数粘度を有し、殆どの場合、0.2～0.6である。この場合においても、特に高分子量の重合体の場合には、濃硫酸に可溶性の部分上記範囲の対数粘度を有するとして理解されるべきである。

また、上記導電性有機重合体は、アニリン又は

その誘導体の酸化重合の段階で系中に存在する電子受容体によつてドーピングされており、この結果として高導電性を有する。即ち、重合体から電子受容体への電荷移動が生じて、重合体と電子受容体との間に電荷移動錯体を形成している。

上記導電性有機重合体を含むドーバントとしては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、塩化第二鉄、四塩化スズ、二塩化銅等のルイス酸、塩化水素、臭化水素、硫酸、硝酸等の無機酸やピクリン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

本発明の方法においては、アニリン、その誘導体又はこれらの塩を溶剤中、酸化剤にて酸化重合させるとき、アニリン等が酸化剤によつて酸化されてカチオンラジカルを生成し、これがラジカルカップリングして導電性有機重合体を形成するものとみられる。他方、カーボンブラック粒子の表面にはフェノール性水酸基、キノン型酸素、カルボキシル基、ラクトン環等が存在することが知ら

れており、これら官能基のなかでも、フェノール性水酸基やキノン型酸素は、一般に、ビニル単量体のラジカル重合を禁止し、或いは遅延させ、更にまた、カーボンブラックの存在下にビニル単量体をラジカル重合させるとき、このビニル単量体の成長ラジカルがカーボンブラックの表面の官能基又はこれに由来するラジカルに連鎖移動して、グラフト化することも知られている。

そこで、本発明は、何ら理論によつて制限されるものではないが、反応系にカーボンブラックが存在するとき、上記成長カチオンラジカルは、カーボンブラック上の官能基又はこれに由来するラジカルとラジカル反応し、成長ラジカルがカーボンブラック上にグラフト化反応を起こして、生成する導電性有機重合体の少なくとも一部とカーボンブラックとの複合体が形成される結果、本発明によれば、カーボンブラック及び酸化重合体のいずれよりも高い導電性を有する導電性複合材料を得ることができるのであろう。しかし、本発明においては、得られる導電性複合材料が遊離の導

電性有機重合体や遊離のカーボンブラックを含むことは許容される。

本発明による導電性複合材料においては、かかる成長ラジカルがカーボンブラックへの連鎖移動反応やグラフト化反応の結果とみられるが、カーボンブラックの不存在下にアニリン、その誘導体又はこれらの塩を化学酸化重合させた得られる導電性有機重合体に比べて、複合材料中の導電性有機重合体の重合度が幾分小さいことが認められ、他方、複合材料は大きい電導度を有する。

本発明の方法によつて得られる導電性複合材料における導電性有機重合体の重合度と、カーボンブラックの不存在下でアニリン等を酸化重合させて得られる導電性有機重合体の重合度は、それらの赤外線吸収スペクトルにおいて、 $810\text{ cm}^{-1}$ に対する $740\text{ cm}^{-1}$ の吸光度比から定性的に比較することができる。即ち、アニリンの酸化重合体としての導電性有機重合体は、赤外線吸収スペクトルにおいて、パラ置換ベンゼンのC-H面外変角振動に基づく吸収を $810\text{ cm}^{-1}$ に有し、モノ置換

ベンゼンのC-H面外変角振動に基づく吸収を $740\text{ cm}^{-1}$ に有する。従つて、 $810\text{ cm}^{-1}$ に対する $740\text{ cm}^{-1}$ の吸光度比は、導電性複合材料中の導電性有機重合体又はカーボンブラックの不存在下で得られた導電性有機重合体の重合度の指標とすることができ、上記比が大きいほど、導電性有機重合体の重合度が小さいことを示す。

通常、本発明の方法による導電性複合材料にあつては、上記赤外線吸収スペクトルにおける $810\text{ cm}^{-1}$ に対する $740\text{ cm}^{-1}$ の吸光度比が $0.02\sim 2$ 、好ましくは $0.04\sim 1$ であつて、且つ、電導度は $5\text{ S/cm}$ 以上である。

特に、本発明の方法によれば、用いるカーボンブラックを予め酸化剤にて処理して、カーボンブラックの有するラジカル量を増大させておくことによつて、導電性有機重合体のカーボンブラックへのグラフト化の結果とみられるが、一層大きい電導度を有する導電性複合材料を得ることができる。

#### 発明の効果

以上のように、本発明によれば、アニリン、その誘導体又はこれらの塩をカーボンブラックの存在下に酸化重合することによつて、上記アニリン等の酸化重合体からなる導電性有機重合体とカーボンブラックとを含み、電導度が重合体及びカーボンブラックのいずれよりも高い導電性材料を得ることができる。

このようにして得られる導電性材料は、新たなドーピング操作を要せずして高導電性を有し、更に、長期間にわたつて空气中に放置しても、その導電性が何ら変化せず、従来より知られている導電性材料に比較して、特異的に高い安定性を有する。

#### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### (導電性複合材料の製造)

200ml容量のガラス製反応容器に蒸留水52gを入れ、氷水で冷却しながら、磁気攪拌子によ

る攪拌下に97%硫酸15gを加えた。次いで、これに酢酸52gを加えた後、アニリン2.79gを加えたところ、一時的に硫酸アニリンの白色固体が析出したが、攪拌を続けることによつてやがて溶解した。このアニリン塩水溶液にカーボンブラックとしてケツチエンブラックEC(アクゾ社製)0.29g(アニリン100重量部に対して10重量部)を加えた後、反応容器を超音波洗浄器浴中に入れ、10分間超音波分散を行なつた。

次いで、反応容器内を磁気攪拌子にて攪拌しつつ、氷水浴にて容器内混合物の温度を5~8℃に保持し、これにペルオキソ二硫酸アンモニウム粉末6.85gを少量ずつ加えた。反応混合物は、最初はカーボンブラック以外は無色のままであつたが、約8分後に黒緑色に変色し、その2分後には青色に変色し、更に2分後には黒緑色に変わり、その後、同じ色を呈した。

この後、更に1時間攪拌を続けた後、反応混合物を400mlのアセトン中に攪拌下に投入し、吸引濾過にて固形物を濾別した。この固形物からア

セトンを蒸発させて、鮮やかな緑色の固形物を得た。これにはカーボンブラックの黒色は全く認められなかつた。水洗及びアセトン洗浄を繰り返した後、五酸化リン上で真空乾燥した。

次に、アニリンの酸化重合系に上記と同じカーボンブラックを0.87g(アニリン100重量部に対して30重量部)加え、又は、カーボンブラックを加えないで、上記と同じ方法にてアニリンを酸化重合させて、それぞれカーボンブラックをアニリンに対して30重量部存在させた場合、及びカーボンブラックの不存在下の場合の導電性複合材料及び導電性有機重合体単独の試料を得た。

(カーボンブラックの過酸化水素処理)

次に、ESR(電子スピン共鳴)測定によるラジカル量が $4.2 \times 10^{18}$ スピン/gであるカーボンブラック(ケツチエンブラックEC)の過酸化水素処理について説明する。

200ml容量のフラスコに酢酸50mlと35%過酸化水素水50mlとを入れ、磁気攪拌子による攪拌下にケツチエンブラックEC1.5gを加えた

後、これに97%硫酸5gを少量ずつ加えた。この硫酸の添加によつて、反応混合物は泡立ち始め、発熱して、約40℃まで昇温した。水浴上で反応混合物を冷却した後、2時間攪拌を続け、その後、一晩静置した。次いで、固形物を濾別し、これを水洗及びアセトン洗浄を繰り返した後、真空乾燥した。

このようにして過酸化水素処理したカーボンブラックは、ESR測定の結果、ラジカル量は $2.4 \times 10^{18}$ スピン/gに増大した。

この過酸化水素処理したカーボンブラックを用いて、前述したと同じ方法にてアニリンを酸化重合させた。

(物性及びスペクトルの測定)

以上のようにして得た本発明によるそれぞれの導電性複合材料について、電導度及び赤外線吸収スペクトルを測定した。

電導度の測定

試料を赤外分光光度計用錠剤成形機にて圧力6000kg/cm<sup>2</sup>で直径13mmのディスクに成形し、

幅約1mmの銅箔4本を銀ペーストでディスクの四隅に接着し、空気中にてファン・デル・ボウ法に従つて測定した。

赤外線吸収スペクトル

KBr法にて測定した。

ESRスペクトルの測定

内径4mmの石英製試料管に試料粉末を入れ、日本電子製電子スピン共鳴装置JES-FE1XCを用いて測定した。

スピン濃度の測定

スピン数が既知である4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシド( $10^{-4}$ mol/l)10μlを封入した標準試料のESRピーク面積と試料のESRピーク面積の比から、日本電子製ESRデータ処理装置BS-FM11を用いて求めた。ESRピーク面積は、データ処理装置を用いて、微分型のESRスペクトルの2回積分によつて求めた。

以上のようにして得られた結果を以下に説明する。

先ず、第2表にカーボンブラックの存在下又は不存在下にアニリンを酸化重合させて得られた本発明による導電性複合材料又は導電性有機重合体単独の電導度を示す。カーボンブラックの存在下にアニリンを酸化重合させることによつて、カーボンブラック及びアニリンの酸化重合による導電性有機重合体のいずれよりも高い電導度を有する導電性複合材料を得ることができる。

第2表

	電導度 (S/cm)
アニリンの酸化重合体	3.2
カーボンブラック	3.6
導電性複合材料 <sup>1)</sup>	9.2

(注) アニリン100重量部に対してカーボンブラック10重量部を用いた。

次に、第3表にカーボンブラックの存在下又は不存在下にアニリンを酸化重合させて得られた本発明による導電性複合材料又は導電性有機重合体単独の赤外線吸収スペクトルにおける $810\text{ cm}^{-1}$

に対する $740\text{ cm}^{-1}$ の吸光度比を示す。

第3表に示すように、アニリンの酸化重合において、カーボンブラックの存在量が多いほど、上記吸光度比が大きく、導電性有機重合体の重合度

第3表

	吸光度比
アニリンの酸化重合体	0.27
導電性複合材料 <sup>1)</sup>	0.49
導電性複合材料 <sup>2)</sup>	0.96

(注) 1) アニリン100重量部に対してカーボンブラック10重量部を用いた。

2) アニリン100重量部に対してカーボンブラック30重量部を用いた。

が小さいことが示される。従つて、カーボンブラックの存在下においては、アニリンの酸化重合体ラジカルがカーボンブラックに連鎖移動反応を起こしていることを示すものとみられる。

次に、ケッチエンブラックECを過酸化水素にて処理してラジカル量を増大させ、かかるカーボ

第4表

	スピン濃度 (スピノン/g)	電導度 (S/cm)	吸光度比
未酸化処理カーボンブラック	$4.2 \times 10^{16}$	3.6	-
過酸化処理カーボンブラック	$2.4 \times 10^{16}$	0.35	-
導電性有機重合体	$2.2 \times 10^{20}$	3.2	0.27
導電性複合材料 <sup>1)</sup>	$1.1 \times 10^{20}$	9.2	0.49
導電性複合材料 <sup>2)</sup>	$1.5 \times 10^{20}$	12.5	0.41
導電性複合材料 <sup>3)</sup>	$1.3 \times 10^{20}$	12.0	0.57

(注) 1) アニリン100重量部に対して未酸化処理カーボンブラック10重量部を用いた。

2) アニリン100重量部に対して過酸化水素処理カーボンブラック10重量部を用いた。

3) アニリン100重量部に対して過酸化水素処理カーボンブラック30重量部を用いた。

ンブラックの存在下にアニリンを酸化重合させて、本発明による導電性複合材料を得た。第4表にカーボンブラックの有するラジカル量、得られた導電性複合材料の電導度及びその赤外線吸収スペクトルにおける前記 $810\text{ cm}^{-1}$ に対する $740\text{ cm}^{-1}$ の吸光度比を示す。カーボンブラックの有するラジカル量は、ESRにて測定したスピノ濃度にて示す。

第4表に示す結果から、カーボンブラックのラジカル量が増大するにつれて、得られる導電性複合材料の電導度が高くなると同時に、導電性有機重合体の重合度が小さくなることが認められる。従つて、用いるカーボンブラックが多量のラジカルを有するほど、アニリンの酸化によるカチオンラジカルとカーボンブラックとの反応が促進されて、導電性有機重合体のカーボンブラックへのグラフト化が多いことが示される。

特許出願人 日東電気工業株式会社  
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎





L11 ANSWER 119 OF 145 CA COPYRIGHT 2001 ACS  
AN 109:171544 CA  
TI Electrically conductive composite manufacture  
IN Tamura, Shohei; Sasaki, Sadamitsu; Abe, Masao; Ichinose, Takashi  
PA Nitto Electric Industrial Co., Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.  
PI JP 63120733 A2 19880525 JP 1986-266284 19861108  
AB Composites with elec. cond.  $>10^{-6}$  S/cm, contg. electron acceptor dopants, are prepd. by oxidative polymn. of PhNH<sub>2</sub>, derivs., or salts in solvents contg. carbon black. A soln. of water 52, 97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15, AcOH 52, and PhNH<sub>2</sub> 7.79 g was mixed with 0.29 g Ketjenblack EC in an ultrasonic disperser, cooled to 5.8°, and stirred with 6.85 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> for 1 h to give a bright green polymer with elec. cond. 9.2 S/cm; vs. 3.2 without carbon black. Cond. was increased to 12.5 S/cm by pretreating the carbon black with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**